

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-165128

(43)Date of publication of application : 10.06.2003

(51)Int.Cl.

B29C 41/24

B29C 41/50

C08J 9/26

// B29K 79:00

C08L101:00

(21)Application number : 2001-364527

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 29.11.2001

(72)Inventor : NAKAYAMA KIMIO
ASANO YUKIHIKO
OYA NOBUO
YAO SHIGERU

(54) METHOD AND APPARATUS FOR CONTINUOUSLY MANUFACTURING POROUS FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for continuously manufacturing an industrial porous film in which porous characteristics such as a film thickness, a pore size, a porosity and the like can be homogeneously controlled.

SOLUTION: The method for continuously manufacturing the porous film comprises the step of forming a polymer solution cast film having a uniform thickness by supplying a polymer solution onto a belt conveyor or a cast drum, the step of continuously supplying a liquid-like protective layer, the step of precipitating the porous polymer film by moving the foamed laminate in a solidifying liquid, the step of stabilizing the structure of the porous film, and the step of releasing the porous polymer film. The apparatus for manufacturing the same is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-165128

(P2003-165128A)

(43) 公開日 平成15年6月10日 (2003.6.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 9 C 41/24		B 2 9 C 41/24	4 F 0 7 4
41/50		41/50	4 F 2 0 5
C 0 8 J 9/26	C E P	C 0 8 J 9/26	C E P
	C E R		C E R
	C E Z		C E Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-364527 (P2001-364527)	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(22) 出願日	平成13年11月29日 (2001.11.29)	(72) 発明者	中山 喜美男 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高分子研究所内
		(72) 発明者	浅野 之彦 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高分子研究所内
		(72) 発明者	大矢 修生 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高分子研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多孔質膜の連続製造方法および連続製造装置

(57) 【要約】

【課題】 膜厚、孔径、空孔率などの多孔質特性を均質に制御することができる工業的な多孔質膜の連続製造方法および連続製造装置を提供する。

【解決手段】 ベルトコンベアまたはキャストドラム上にポリマー溶液を供給して均一な膜厚のポリマー溶液流延膜を形成する工程と、液状保護層を連続的に供給する工程と、形成された積層体を凝固液中を移動させて多孔質ポリマー膜を析出させる工程と、多孔質膜の構造を安定化させる工程と、多孔質ポリマー膜を剥離する工程とを含む多孔質膜の連続製造方法および装置。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ベルトコンベアまたはキャストドラム上に溶液粘度が 10～30000 ポイズのポリマー溶液を供給して均一な膜厚のポリマー溶液流延膜を形成する工程と、前記ポリマー溶液流延膜の上部に該ポリマーに対する溶媒と該ポリマーに対しては非溶媒であり該ポリマー溶液に用いられている溶媒と相溶性がある液体とからなる液状保護層を連続的に供給する工程と、形成されたポリマー溶液流延膜と液状保護層とからなる積層体を前記ポリマーに対する非溶媒を含む凝固液に浸漬し且つ凝固液中を移動させて多孔質ポリマー膜を析出させるとともに液状保護層を溶出する工程と、液状保護層の溶出残存部を溶出させて多孔質膜の構造を安定化させる工程と、多孔質ポリマー膜をベルトコンベアまたはキャストドラムから剥離する工程と、必要であれば剥離された前記多孔質ポリマー膜を乾燥及び／あるいは熱処理または延伸する工程とを含む多孔質膜の連続製造方法。

【請求項 2】ベルトコンベアまたはキャストドラムと、ポリマー溶液流延膜と液状保護層とからなる積層体を、液状保護層を上側にし且つ凝固液表面に対して、60度以下の角度で凝固液へ進入させて浸漬する請求項 1 に記載の多孔質膜の連続製造方法。

【請求項 3】ポリマーが、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ弗化ビニリデン、フッ素系樹脂及びそれらの前駆体ポリマーとからなる群から選択された 1 種または 2 種以上の混合物からなる請求項 1 あるいは 2 に記載の多孔質膜の連続製造方法。

【請求項 4】ポリマーが、芳香族ポリイミドあるいは芳香族ポリイミド前駆体である請求項 1～3 のいずれかに記載の多孔質膜の連続製造方法。

【請求項 5】ポリマー溶液が、ポリマーとポリマーの溶媒とポリマーの非溶媒とを含む請求項 1～4 いずれかに記載の多孔質膜の連続製造方法。

【請求項 6】駆動可能なベルトコンベアまたはキャストドラムと、ポリマー溶液供給部と、ポリマー溶液流延膜の膜厚調整部と、ポリマー溶液流延膜の上部に配置されポリマーに対する溶媒と該ポリマーに対しては非溶媒であり該ポリマー溶液に用いられている溶媒と相溶性がある液体とからなる液状保護層を連続的に供給する液状保護層供給部と、凝固液槽及び構造安定化溶媒槽と、形成された多孔質ポリマー膜をベルトコンベアまたはキャストドラムから剥離し巻き取るためのロールとから構成される多孔質膜の連続製造装置。

【請求項 7】ポリマー溶液供給部が、ポリマー溶液を収納した密閉容器に気体を注入して一定の圧力でポリマー溶液を供給するように構成された請求項 6 に記載の多孔質膜の連続製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、相転換法によってポリマー多孔質膜を得ることができる方法であって、特にバラツキが少なく、表裏の空孔径の差が小さく均質で貫通した多孔質膜の製膜方法に関するものである。また、本発明は、均質で貫通した多孔質膜を連続的に得ることができる多孔質膜の連続製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】多孔質ポリマー膜は、フィルター、分離膜、電池用セパレータ等の産業用材料、医療材料の素材、光学材料や電子材料などに幅広く使用されている。多孔質ポリマー膜の製膜方法としては、例えば、ポリマーに無機微粒粉体や有機液状体を混合し製膜したあとで前記無機微粒粉体や有機液状体を抽出除去して細孔を形成する方法、結晶性ポリマーを賦形したあとアニール処理をおこなって賦形物にラメラ積層構造を形成し次いで延伸してこのラメラ積層結晶間を剥離させてフィブリルを成長させることにより細孔を形成する方法、また、ポリマー溶液を流延しそれを凝固液（ポリマー溶液の溶媒とは相溶性を有し、ポリマーは不溶な非溶媒、例えば、水、アルコールなど、に浸漬してその際に生じる相分離現象を利用して多孔質構造を形成させる相転換法などがある。

【0003】前記相転換法は、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ弗化ビニリデンなどのポリマーから多孔質膜を製造するとき好適に用いられる。しかし、相転換法で得られる多孔質膜は最表面に緻密層が形成され膜内部に細孔が形成された非対称膜であるため、得られた膜の用途がガス分離膜などに限定されていた。

【0004】特開平 11-310658 号公報には、ポリアミック酸溶液をキャストした後に多孔質フィルムを積層した後、貧溶媒に浸漬することを特徴とするポリイミド多孔膜の製造方法が開示されている。この方法によれば、直径約 0.01～10 μm の貫通孔を有するポリイミド多孔質膜を得ることができる。この方法で得られる貫通した微細孔を有する多孔質膜は前記の種々の用途において極めて有用である。また、特願 2001-320374 号公報には、大気面と基板面の空孔径の差が小さく、空孔径および空孔間距離が均一なポリイミド膜の製造ができることが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の多孔質膜を得る方法において、膜厚、孔径、空孔率などの多孔質特性を均質に制御することができる工業的な多孔質膜の連続製造方法および連続製造装置を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ベルトコンベ

アまたはキャストドラム上に溶液粘度が10～30000ポイズのポリマー溶液を供給して均一な膜厚のポリマー溶液流延膜を形成する工程と、前記ポリマー溶液流延膜の上部に該ポリマーに対する溶媒と該ポリマーに対しては非溶媒であり該ポリマー溶液に用いられている溶媒と相溶性がある液体とからなる液状保護層を連続的に供給する工程と、形成されたポリマー溶液流延膜と液状保護層とからなる積層体を前記ポリマーに対する非溶媒を含む凝固液に浸漬し且つ凝固液中を移動させて多孔質ポリマー膜を析出させるとともに液状保護層を溶出する工程と、液状保護層の溶出残存部を溶出させて多孔質膜の構造を安定化させる工程と、多孔質ポリマー膜をベルトコンベアまたはキャストドラムから剥離する工程と、必要であれば剥離された前記多孔質ポリマー膜を乾燥及び／あるいは熱処理または延伸する工程とを含む多孔質膜の連続製造方法に関する。

【0007】また、本発明は、駆動可能なベルトコンベアまたはキャストドラムと、ポリマー溶液供給部と、ポリマー溶液流延膜の膜厚調整部と、ポリマー溶液流延膜の上部に配置されポリマーに対する溶媒と該ポリマーに対しては非溶媒であり該ポリマー溶液に用いられている溶媒と相溶性がある液体とからなる液状保護層を連続的に供給する液状保護層供給部と、凝固液槽及び構造安定化溶媒槽と、形成された多孔質ポリマー膜をベルトコンベアまたはキャストドラムから剥離し巻き取るためのロールとから構成される多孔質膜の連続製造装置に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】

【発明の実施の形態】この発明の好適な実施の形態を以下に説明する。

1) ベルトコンベアまたはキャストドラムと、ポリマー溶液流延膜と液状保護層とからなる積層体を、液状保護層を上側にし且つ凝固液表面に対して、60度以下の角度で凝固液へ進入させて浸漬する上記の多孔質膜の連続製造方法。

2) ポリマーが、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ弗化ビニリデン、フッ素系樹脂及びそれらの前駆体ポリマーとからなる群から選択された1種または2種以上の混合物からなる上記の多孔質膜の連続製造方法。

【0009】3) ポリマーが、芳香族ポリイミドあるいは芳香族ポリイミド前駆体である上記の多孔質膜の連続製造方法。

4) ポリマー溶液が、ポリマーとポリマーの溶媒とポリマーの非溶媒とを含む上記の多孔質膜の連続製造方法。

5) ポリマー溶液供給部が、ポリマー溶液を収納した密閉容器に気体を注入して一定の圧力でポリマー溶液を供給するように構成された上記の多孔質膜の連続製造装

置。

【0010】本発明の多孔質膜の連続製造方法について説明する。本発明において、ベルトコンベアまたはキャストドラム上にポリマー溶液を流延させる。このポリマー溶液は、ポリマー溶液の溶液粘度が10～30000ポイズ、好ましくは50～10000ポイズ、特に好ましくは100～5000ポイズである。溶液粘度が30000ポイズを越えるとベルトコンベアまたはキャストドラム上に容易に流延させたり膜厚を均一に調整するのが困難になり且つ溶媒置換速度の制御が難しくなって孔径、空孔率、孔形状などの多孔質特性を均質に制御することが困難になるので適当ではない。溶液粘度が10ポイズ未満では流延膜としての形状を保持できなくなり厚みムラが生じ易くなるので適当ではない。また、ポリマーが溶媒中に均一に溶解され十分脱気されていることが好ましい。前記ポリマー溶液のポリマー濃度は、通常0.3～60重量%、好ましくは1～30重量%である。0.3重量%未満では得られる多孔質膜の強度が低下するので好ましくなく、60重量%を越えるとポリマーの析出の制御が難しくなるので好ましくない。また、ポリマー溶液には、均一な溶液を保持する程度に、ポリマーの非溶媒を、溶媒と非溶媒に合計に対して、30～50重量%含んでいてもよい。

【0011】均一な膜厚を得るためには前記ポリマー溶液は一定流量でベルトコンベアまたはキャストドラム上に供給されることが好適である。供給方法としては供給装置内に貯えられたポリマー溶液を気体特に乾燥空気あるいは不活性ガスなどを用いて加圧によって押し出す方法で定量的に、気泡などの混入を防げるので好ましい。またはギアポンプにより供給するも好ましい。ポリマー溶液は例えばTダイによってベルトコンベアの幅方向に一定の幅を持って一定流量で供給されることが好ましい。

【0012】ベルトコンベアまたはキャストドラムは表面が平滑であり且つ析出した多孔質膜を容易に剥がすことができる剥離性を有するものが好ましい。また、有機溶剤と接触しても耐久性が優れたものである必要がある。また、ベルトコンベアおよびキャストドラムは速度を変えることが出来るものであって、且つ、駆動中は変動が少なく定速度になるものが好適である。

【0013】ベルトコンベア上に流延されたポリマー溶液流延膜は膜厚が調整される。膜厚の調整は、例えばベルトコンベア上に幅方向に均一の隙間を置いて設置されその隙間が調整できるブレード（ドクターナイフ）によって好適におこなわれるが、膜厚を精度よく均一に調整する必要がある。ベルト下面が例えばロールやプレートによって支えられている部位でおこなわれることが好ましい。また、本発明の方法においてポリマー流延膜厚は1～3000μm、特に好ましくは10～1000μ

mに調整される。流延膜厚が1 μ mより小さいと得られる多孔質膜の強度が十分でなくなり好ましくない。また、膜厚が3000 μ mを越えると得られる多孔質膜の膜厚方向の孔構造の均一性が悪くなって孔径、空孔率、孔形状などの多孔質特性を均質に制御することが難しくなるので好ましくない。

【0014】次いで、前記ポリマー溶液流延膜の上部に密着して液状保護層を積層する。この積層の際、ポリマー溶液流延膜の膜厚が実質的に変化しないように積層されることが好適である。本発明において、液状保護層は、液体の該ポリマーの溶媒と非溶媒の混合液からなるものである。ポリマー流延膜を凝固液と接触させてポリマーを析出させる際に、ポリマー流延膜の表面が、直接凝固液と接触させるのではなく、流延膜の表面を保護して、非溶媒との急激な溶媒交換を避け、表面層を保護する役割、いわば緩衝層の役割をするものである。

【0015】前記液状保護層の成分は、ポリマーの溶媒と非溶媒の混合溶液からなる。液状保護膜は、ポリマー溶媒と非溶媒が相溶性であり均一な溶液であるのが望ましい。ポリマー溶媒とは、該ポリマーが常温でポリマー濃度1重量%以上の溶液を形成する溶媒であり、該ポリマー非溶媒は、常温でポリマー濃度1重量%以上の溶液を形成しない溶媒である。また、液状保護層の少なくとも1成分は、ポリマー溶液を凝固すると同時に液状保護層を溶出する役割も有しているので、凝固液と相溶するのが好ましい。さらに、液状保護層の少なくとも1成分は、構造安定化溶媒と相溶するのが好ましい。

【0016】本発明においては、ベルトコンベアまたはキャストドラムとポリマー流延膜と液状保護層とが積層された積層体を凝固液中に浸漬し且つ凝固液中を移動させて多孔質ポリマー膜を析出させる。凝固液中では、非溶媒が液状保護層を介してポリマー溶液流延膜と接触しポリマー溶液流延膜中の溶媒と徐々に置換されポリマー溶液流延膜の相分離が進んで多孔質ポリマー膜が析出する。この液状保護層を使用することによって、溶媒と非溶媒の置換を偏りなく行うことが可能となり、得られる多孔質膜の膜厚や孔径、空孔率、孔形状などの多孔質特性の均質化が可能となった。溶媒と非溶媒の置換にバラツキが生じると、相分離の進み具合が均質にならないので得られる多孔質膜の膜厚や孔径、空孔率、空孔間距離、孔形状などが不均質になる。

【0017】本発明においては、前記積層体を凝固液中で移動させ、液状保護層を溶出して、相分離により生じたポリマー膜に接する溶媒を常にリフレッシュさせながら多孔質ポリマー膜を析出させることが可能となる。すなわち、ポリマー流延膜中の溶媒と凝固液中の非溶媒とが置換するときにかかる局所的な溶媒と非溶媒の濃度組成の偏りを抑制し、特に表面近傍の溶媒と非溶媒との置換を偏りなく進めて、得られる多孔質膜の膜厚や孔径、空孔率、孔形状などの多孔質特性をより均質に制御する

ことができる。

【0018】また、本発明において、ベルトコンベアまたはキャストドラムとポリマー流延膜と液状保護層とが積層されて積層体を凝固液中に進入させる速度即ちベルトコンベアあるいはキャストドラムの速度は、0.01m/分～50m/分であることが好ましい。0.01m/分未満では生産性が悪いので好適でなく、50m/分を越えると、装置が大きくなりすぎて、ベルト駆動の精度、析出溶媒（凝固浴）の管理等の問題が大きくなるので好ましくない。

10

【0019】本発明の凝固液としては、前記ポリマーの非溶媒またはこれら非溶媒99.9～40重量%と前記ポリマー溶液の溶媒0.1～60重量%との混合溶媒を用いることができる。凝固液に非溶媒と溶媒とからなる混合溶媒を用いた場合には析出する多孔質膜の構造が均一になり易いので好適である。即ち、凝固液として用いられる非溶媒はポリマー非溶媒であり且つポリマー溶液の溶媒と相溶性を持つものであり、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価脂肪族アルコール、アセトンなどのケトン類、ジエチルエーテルなどのエーテル類、水およびそれらの混合物などが用いられる。

20

【0020】次いで、析出した多孔質膜は、通常はベルトコンベアまたはキャストドラムと析出した多孔質膜とは積層された状態で、構造安定化溶媒中に浸漬される。構造安定化溶媒は、前記凝固液中で析出した多孔質膜中に残存しているポリマー溶液の溶媒を完全に溶出して多孔質構造を安定化させる。構造安定化溶媒は、凝固液と相溶性は持つがポリマーに対しては溶解性を有しない溶剤が好ましい。例えば低級アルコール、アセトン、ヘキサン、水などを好適に用いることができる。

30

【0021】更に、構造安定化溶媒としては、ベルトコンベアまたはキャストドラムと、析出した多孔質膜との剥離を促進する効果も持っているのが好ましい。従って、構造安定化溶媒中に浸漬されている間に析出した多孔質膜を剥離させてもよい。あるいは、構造安定化溶媒中から取り出したあとで、析出した多孔質膜を剥離させてもよい。構造安定化溶媒に浸漬しないで多孔質膜を剥離させ乾燥や熱処理をおこなうと、多孔質膜中にポリマー溶液の溶媒が残存した状態で応力や熱を加えられるので多孔質構造が変形を起こしやすく、均一な多孔質特性を得るためには好ましいものではない。

40

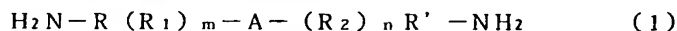
【0022】ベルトコンベアまたはキャストドラムから剥離された多孔質膜は、必要であれば、次いで乾燥及び／あるいは熱処理あるいは延伸される。この工程は、ポリマーの種類や用いた溶媒の種類によって、それぞれ好適な処理を行うことが望ましい。例えばポリイミド前駆体の多孔質膜では80～100℃の熱風乾燥で、多孔質

50

膜を乾燥させ、それに続いて200℃～500℃の温度範囲での高温熱処理を施すことによって熱イミド化を行うことができる。また延伸することにより、多孔質膜の平面性を向上することができる。最終的にポリイミド多孔質膜を得ることができる。これらの乾燥及び熱処理の際、多孔質膜は膜の幅方向の熱収縮を抑制するために膜の両端部をピンテンター等で支えて一定の張力を掛け、また膜の長尺方向の熱収縮を抑制するために膜はテンションロールで一定の張力を掛けておこなう、または二軸延伸が好ましい。そうすることにより多孔質構造(孔形状、孔径など)を安定化させることができるので均一な多孔質を有し、膜材料としての平面性を向上することができる。

【0023】本発明において用いられるポリマーは、通常の相転換法において用いられているポリマーであればよく、酢酸セルロース、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ弗化ビニリデン、フッ素系ポリマーそれらの前駆体、及び、それらの混合物などを好適に用いることができるが、耐熱性、耐溶剤、寸法安定性、絶縁性などにおいて極めて優れた特性を有するので芳香族ポリイミドあるいは芳香族ポリイミド前駆体が特に有用であり好適に用いることができる。

【0024】以下、ポリマーとしてポリイミド前駆体を*



(ただし、前記一般式において、RおよびR'は直接結合あるいは二価の芳香族環、R₁およびR₂は、水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基などの置換基を有する基であり、AはO、S、Co、SO₂、SO、CH₂、C(CH₃)₂などの二価の基であり、mおよびnは1～4の整数である。)で示される芳香族ジアミン化合物が好ましい。

【0028】前記芳香族ジアミンの具体的な化合物としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、DADEと略記することもある)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミン(以下、PPDAと略記することもある)などが挙げられる。

【0029】また、前記のジアミン成分としては、ジアミノピリジンであってもよく、具体的には、2,6-ジアミノピリジン、3,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。前記のジアミン成分として、各ジアミン成分を2種以上組み合わせ使用してもよい。

【0030】前記のテトラカルボン酸成分としては、好適にはビフェニルテトラカルボン酸成分が挙げられ、例えば3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-BPDAと略記することもある)、2,3,3',4'-又は2,2',3,3'-

*用いた場合について説明する。前記ポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分、好ましくは芳香族モノマーを重合して得られたポリアミック酸あるいはその部分的にイミド化したものであり、熱イミド化あるいは化学イミド化することで閉環してポリイミド樹脂とすることができるものである。ポリイミド樹脂とは、イミド化率が約80%以上、好適には約95%以上の耐熱性ポリマーである。

【0025】前記ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール(PCP)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ピリジン、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

【0026】前記のテトラカルボン酸成分とジアミン成分は、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解し重合して、対数粘度(30℃、濃度;0.5g/100mL NMP)が0.3以上、特に0.5～7であるポリイミド前駆体が製造される。また、重合を約80℃以上の温度でおこなった場合は、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

【0027】前記のジアミンとしては、例えば、一般式(1)

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましいが、3,3',4,4'-又は2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは3,3',4,4'-又は2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル誘導体であってもよい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記各ビフェニルテトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

【0031】また、上記のテトラカルボン酸成分は、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)チオエーテルあるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類であってもよい。またこれら芳香族テトラカルボン酸成分の一部をブタンテトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などの脂肪族テトラカルボン酸類で、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で置き換えてもよい。

【0032】前記のポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に0.3～60重量%、好ましくは1～30重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製される(有機溶媒を加えてもよくあるいは重合溶液をそのまま用いてもよい)。ポリイミド前駆体の割合が0.3重量%より

小さいと、製造した多孔質膜のフィルム強度が低下するので適当でなく、60重量%より大きいと溶液粘度調整が難しく溶液粘度が高くなって流延が難しくなるし、多孔質膜析出の制御が難しくなるので好ましくないため上記の範囲が好適である。前記のポリマー濃度において、ポリマー溶液は好適な溶液粘度である10~30000ポイズ、好ましくは50~10000ポイズ、特に好ましくは100~5000ポイズに容易に調整できる。

【0033】また、ポリマー溶液には、溶液の均一性を保つ程度に、非溶媒を加えることが好ましい。例えば、溶媒と非溶媒の混合液100重量%に対して、非溶媒が30~50重量%が好ましい。非溶媒としては、例えば、*n*-プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数3~5の一価の脂肪族アルコール、また、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールなどが好ましい。

【0034】また、前記のポリマー溶液には、界面活性剤、離型剤、接着剤、カップリング剤、難燃剤、着色剤などの添加剤、あるいはガラス繊維、炭素繊維、ケイ素繊維などの補強材が含まれてもよい。これらの添加剤および補強材は上記ポリイミド前駆体に添加してもよく、あるいは、流延後の流延膜に添加してもよい。

【0035】本発明において、ベルトコンベアまたはキャストドラム上に前記のポリマー溶液を、例えばポリマー供給装置内に不活性ガスで圧力をかけることによって、定量的に供給し、ブレードなどを用いて流延されたポリイミド前駆体流延膜の膜厚を均一にする。

【0036】そして、そのポリマー溶液流延膜の上部に該ポリマーに対する溶媒と該ポリマーに対しては非溶媒であり該ポリマー溶液に用いられている溶媒と相溶性がある液体とからなる液状保護層を連続的に供給する。前記液状保護層の成分は、ポリイミド前駆体の溶媒と非溶媒の混合液が好ましい。溶媒成分としては制限はないが、ポリイミド前駆体の重合の際用いた極性溶媒などが好まし。非溶媒としては、例えば、*n*-プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数3~5の一価の脂肪族アルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールなどが好ましい。非溶媒は前記ポリイミド前駆体溶液の製造時に添加した非溶媒と同一でも異なってもよい。

【0037】そして、流延膜と液状保護層とからなる積層体をポリマーに対する非溶媒を含む凝固液に浸漬し、且つ凝固液中を移動させてポリイミド多孔質ポリマー膜を析出させるとともに液状保護層を凝固液中に溶出する。この凝固槽の非溶媒として、上記のポリイミド前駆体の非溶媒が用いられる。凝固浴に用いられる非溶媒としては、液状保護層成分と相溶性があることが好ましく、アセトン、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、水などが好ましい。凝固浴の温度は低い方が好ましい。また、ポリイミド前駆体の溶媒を添加し

て混合溶媒としても良い。添加する溶媒は、凝固液の混合液に対して、溶媒が2~50重量%であることが好ましい。溶媒が50重量%より多くなると、ポリイミド前駆体が凝固液の役割を果たさないことがあり、溶媒が2重量%より少なければ添加効果がない。

【0038】さらに、構造安定化槽で、残っていた溶媒あるいは非溶媒を溶出させて多孔質膜の構造を安定化する。この構造安定化液は、凝固液に用いたものと同じ溶媒を用いてもよい。構造安定化槽に用いる溶媒は、ベルトやキャストドラムと剥離しやすいような溶媒を選ぶことが好ましい。例えば、ポリイミド前駆体の場合は、水、アセトン、低分子アルコールである。凝固液および構造安定化液として水を用いると、両槽の液が同じとなり、凝固槽と構造安定化槽を共用できるので好ましい。

【0039】本発明において得られるポリイミド前駆体からなる多孔質膜は、加熱処理によって熱イミド化されてポリイミド多孔質膜とされる。化学イミド化でもイミド化できるが、熱イミド化する方法では工程が複雑にならないのに加え、得られる膜の強度が大きくなる傾向があるので好適である。熱イミド化は前述のとおり、大気中にて250~500℃で5~60分間熱処理することによって好適におこなうことができる。

【0040】次に、本発明の多孔質膜の連続製造装置について、代表的な実施形態の概略図である図1~図7によって説明する。尚、本発明の連続製造装置は図1~図7の概略図に示された実施形態に限定されるものではない。本発明の多孔質膜の連続製造装置1は、駆動可能なベルトコンベアあるいはキャストドラム2の上にポリマー溶液供給部3と、ポリマー溶液流延膜の膜厚調整部4と、ポリマー溶液流延膜の上部に配置されポリマーに対する溶媒と該ポリマーに対しては非溶媒であり該ポリマー溶液に用いられている溶媒と相溶性がある液体とからなる液状保護層供給部5と、凝固液槽6及び構造安定化溶媒槽7と、形成された多孔質ポリマー膜8をベルトコンベアあるいはキャストドラムから剥離し巻き取るためのロール9とから構成される。

【0041】前記のベルトコンベアあるいはキャストドラム2は表面が平滑であり且つ析出した多孔質膜を容易に剥がすことができる剥離性を有するものが好ましい。また、有機溶剤と接触しても耐久性が優れたものである必要があるので、金属製ベルト特にステンレス製のベルトまたはドラムが好ましい。

【0042】前記のポリマー溶液供給部3は、ポリマー溶液を脱気された状態で保持し一定流量で、ノズルあるいはTダイ10からベルトコンベアあるいはキャストドラム上に供給する。供給はポンプを用いておこなってもよいが、ポリマー溶液を収納した密閉された容器に気体好ましくは乾燥空気または窒素ガスなどの不活性気体を注入して一定の圧力によってポリマー溶液を一定流量で

押し出す方法によって、気泡を混入させることなく好適におこなうことができる。またギアポンプも好ましい。また、ベルトコンベアまたはキャストドラム上への供給形態はノズルから押し出す方法やスプレーする方法、塗布ロールでキャストする方法などがあり、それらのノズルがベルトの幅方向にトラバースするものでもよいが、ベルトの幅方向にスリットを持つTダイを通してベルトの幅方向に一定の幅で均一に供給されるものが好適である。こうすることにより、溶液粘度が比較的高いときでも膜厚が均一であるポリマー溶液の流延膜を形成することができる。形成された流延膜はベルトコンベアまたはキャストドラムによって移動して膜厚調整部3によってより高い精度で厚みを調整される。

【0043】前記の膜厚調整部4は、ベルトあるいはキャストロール表面に対して一定の隙間を置いて備えられたブレード（ドクターナイフ）によって構成される。隙間の大きさは可変である。また、膜厚を精度よく均一に調整するためにベルト下面が例えばロールや平滑表面を持つ台座によって支えられたり、更にベルトの遊びを防ぐために下面が吸引されて平滑面に吸着されるように構成されている。また、膜厚を精度よく均一に調整するためにベルト下面が例えばロールや平滑表面を持つ台座によって支えられたり、更にベルトの遊びを防ぐために下面が吸引されて平滑面に吸着されるように構成されている。

【0044】また、本発明における液状保護層供給部5は、例えば液状保護層成分が供給ロールから連続的に供給され、積層部ではベルトコンベアまたはキャストドラム上に形成されたポリマー溶液流延膜の上部に積層される。また、積層部は、ベルトコンベア上のポリマー溶液流延膜を略水平方向へ移動させながら行うように構成されていても構わないが、ベルトコンベア上のポリマー溶液流延膜を略垂直あるいはポリマー溶液流延膜を上にした状態で垂直方向に対して60度以下（より好ましくは45度以下）の角度で下方へ移動させながら、液状保護層を前記ポリマー溶液流延膜の上に積層されるように構成されることが好ましい。

【0045】また、液状保護層供給部5は、スプレー方式（図5）、ノズル方式（図6）またはロール塗布方式（図7）などが好ましい。スプレー方式は、液状保護層成分をポリマー流延膜に非接触に保護層を積層することができるから好ましい。また、ノズル方式は接触式でも非接触式でも積層できる。また、ロール塗布方式は、保護層成分をスポンジ体などの吸収体のロールに用いて塗布することができる。また、液状保護層供給部5は、ポリマー供給部のキャストベルトの駆動用ドラムとは別のロール上に位置してもよい。そのロールがポリマー供給部と凝固浴の間に位置すればよい。

【0046】また、本発明の連続製造装置では、ポリマー溶液供給部3、流延膜の膜厚調整部4から凝固液槽6までのベルトコンベアまたはキャストドラム1が通過する空間の湿度及び温度が制御できるように構成されることが好ましい。温度はポリマー溶液粘度に影響を与えるので一定に制御する必要がある。また、吸湿性の溶媒を

用いている場合には低湿度に保持しないと溶媒が水分を吸湿してポリマーを析出させ、ポリマー溶液が不安定になることがある。温度も湿度も相分離析出工程に影響を与えるので、一定に管理することが孔径、空孔率、孔形状などの多孔質特性を均質に制御するうえで重要である。更に、塵埃の影響を避けるためにこれらの空間のクリーン度は必要なレベルに保持されるようにクリーン化装置が備えられることが望ましい。

【0047】また、本発明の連続製造装置では、凝固液槽6および構造安定化溶媒槽7には、それぞれ前述の凝固液と構造安定化液が貯えられている。ベルトコンベアまたはキャストドラムとポリマー溶液の流延膜と液状保護層とを積層した積層体が凝固液に浸漬され、且つ凝固液中を移動するように構成される。浸漬中にポリマー溶液の溶媒と凝固液が徐々に置換して相分離を起こして多孔質膜が析出する。同時に液状保護層は凝固液に相溶性を有するので、溶出される。これらの溶媒の置換を均質におこなうことが多孔質膜の孔径、空孔率、孔形状などの多孔質特性を均質に制御する上で極めて重要である。本発明では、前記積層体を凝固液中で移動させて積層体表面に接する溶媒をリフレッシュさせ、局所的な溶媒濃度の偏りを抑制するように構成されている。また、浸漬は十分行われる必要があるのでこれらの槽は複数備えられていても構わない。また、図2の実施形態のように、凝固液槽内で流延膜が蛇行するようにして、十分な浸漬時間を稼ぐように構成されてもよい。相分離は、温度や溶媒の組成によって影響を受けるので凝固液槽は温度や溶媒組成などの管理が十分おこなわれるようになっていくことが好ましい。

【0048】また、本発明の装置においては、図2および図3の実施形態のように前記積層体が略垂直に凝固液へ進入させるように構成されてもよいし、図1および図4の実施形態のように前記積層体が凝固液表面に対して鋭角をなして凝固液に進入するように構成されても構わない。更に、積層体の凝固液への進入速度もまた溶媒置換、相分離析出挙動に対して影響を与えるので0.01～50m/分の範囲で調整可能であることが望ましい。

【0049】また、本発明の装置においては、ベルトコンベアの駆動は特に限定されるものではなく通常の駆動方法を用いることができるが、駆動ロールやフリーロールを用いて好適におこなわれる。この際、図1～図4に示したようなベルトコンベアとポリマー流延膜あるいは多孔質膜と液状保護層との積層体が直接ロールに接する場合には、ロール表面をゴムなどの弾性体で被覆したゴムロールが、多孔質膜へ加わる圧縮応力を緩和するので好適に用いられる。ステンレスなどの金属ロールは多孔質膜が圧縮応力を受けて多孔質構造の形態が変形することがあるので好ましいものではない。

【0050】構造安定化溶媒槽7は、凝固槽で形成された多孔質構造を固定するための槽である。残存する溶媒

または非溶剤を洗浄すると同時に形成された多孔質構造を安定化する。また、図4のように凝固液と構造安定化液が同一の場合、両方の役目をするようにどちらか1槽または2槽以上でもよい。

【0051】得られた多孔質膜8は、熱風乾燥器及び／あるいは高温熱処理装置または延伸装置（図示せず）によって、さらに乾燥及び／あるいは熱処理または延伸される。熱風乾燥器及び／あるいは高温熱処理装置は、ポリマー供給部から多孔質膜剥離部までと一体化して、剥離された多孔質膜が連続的に乾燥及び／あるいは熱処理されるように構成されていてもよいし、あるいは、乾燥及び／あるいは熱処理を別の工程となるように熱風乾燥器及び／あるいは高温熱処理装置が配置されてもよい。

【0052】また、常温で、または加熱した状態で、延伸してもよい。延伸方法は、一軸延伸あるいは二軸延伸が好ましい。速度の違うロール間で延伸してもよい。また、その後、ロール方向に、垂直に延伸してもよい。また、同時二軸延伸してもよい。一軸または二軸延伸することによって、多孔質膜の平面性が向上する。また機械的強度も向上する。延伸倍率は、制限はないが、面積倍率で1.0～2.0倍程度が好ましい。

【0053】本発明によって、特に好ましくは空孔率が15～80%、平均孔径が0.01～10μm、基板側面と大気側面の平均空孔径の差が200%より小さいなどの特徴を有する微細な連続孔を有する多孔質構造を持つ多孔質膜を得ることができる。この微細な連続孔は任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで連続しており、屈曲しながら非直線的に通じているものである。また、本発明によって得られる多孔質膜は空孔率が高くしても機械的強度が高いものであり、しかも、膜厚や孔

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によって説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本発明において、多孔質膜の孔径、透気度は次の方法によって測定した。多孔質膜の平均孔径および変動係数膜表面の走査型電子顕微鏡写真を撮り、100点以上の開口部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式の S_a は孔面積の平均値を意味する。基板側面と大気側面について平均孔径とその変動係数(CV)を求めた。 σ は標準偏差、 X_n は数平均値である。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

$$CV(\%) = (\sigma / X_n) \times 100$$

【0055】平均空孔間距離とおおよそ変動係数膜表面の空孔と最近接空孔との重心間距離を走査型電子顕微鏡写真から任意の100個を読みとった。平均空孔間距離と

その変動係数を算出した。

【0056】透気度：JIS P8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーデンソメーター（東洋精機社製）を使用した。試料の膜を直径28.6mm、面積645mm²の円孔に締付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度（ガーレー値）とした。

【0057】空孔率：所定の大きさに切取った膜の膜厚、面積及び重量を測定し、目付重量から次式により空孔率を求めた。次式の S は膜面積、 d は膜厚、 w は測定した重量、 D は該多孔質膜を形成するポリマー密度であり、例えば芳香族ポリイミドでは1.34とした。

$$\text{空孔率} = (1 - W / (S \times d \times D)) \times 100$$

【0058】参考例1

ポリイミド前駆体溶液の調製

テトラカルボン酸成分としてs-BPDAを、ジアミン成分としてPPDAを用い、s-BPDAに対するPPDAのモル比が0.996で且つ該モノマー成分の合計重量が15重量%になるようにNMPに溶解し、温度40℃、6時間重合をおこなってポリイミド前駆体溶液を得た。ポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は2300ポイズであった。得られたポリイミド前駆体溶液に、グリセリン30重量%を添加し、さらに均一になるように攪拌した。これをドープ溶液として用いた。

【0059】実施例1

多孔質膜の製造

図1に概略図を示す装置を用いて多孔質膜を製造した。ポリマー供給部に、参考例で得たあとで減圧脱気したポリイミド前駆体溶液を気泡を巻き込まないように注ぎ込み、窒素ガスを2.5kg/cm²に加圧してTダイを通じて0.6m/分の速さで駆動したステンレス製のベルトコンベア上に流延し、続いて厚さ調整部によって流延膜の厚さを200μmに調整した。エチレングリコール55重量%とDMAc45重量%からなる混合溶液からなる液状保護層を、図5のスプレー装置によりにポリイミド前駆体溶液液膜の上部に噴霧して液厚約200μmとなるように積層した。次に、ベルトコンベアと流延膜と液状保護層の積層膜を、温度0℃の水が貯えられた凝固液槽中に入し5分間凝固浴中をベルトコンベアは進行した。同時に液状保護層を溶出し、更にロール10によってベルトは凝固浴7から引き出され続いて温度20℃水が貯えられた構造安定化溶媒槽に導かれた。構造安定化槽に浸漬中に、保護膜の溶出残部を溶出し、次いで、構造安定化溶媒槽から出たあとで、ポリイミド前駆体多孔質膜をベルトコンベアから剥離して、ポリイミド前駆体多孔質膜を得た。

【0060】次に、ポリイミド前駆体多孔質膜は、ベルトコンベアの進行方向に平行な両端部を、膜を支えるに十分な間隔で並ぶピンテンターにより固定して幅方向と

長尺方向の収縮を抑制するようにして温度80℃の乾燥槽を30分間で通過させて乾燥し、続いて400℃の熱処理槽を50分間で通過させて熱イミド化をおこない平面性の優れたポリイミド多孔質膜を得た。

【0061】得られたポリイミド多孔質膜は、走査型電子顕微鏡で観察した結果、大気面側と基板側との平均空孔径は、1.4μmと1.0μmで、両面の平均空孔径の差は、基板側面を基準として40%であった。空孔重心間距離は、大気側面が1.8μmであり、変動係数が30%であった。基板側面の平均空孔間距離が1.4μm、変動係数が17%であった。両平面は、比較的均一な多孔質膜であった。

【0062】更に、連続製造したポリイミド多孔質膜を10mごとにサンプリングして膜厚、透気度、空孔率を測定した。結果を表1に示す。膜厚は平均値が52.4μmで変動係数が1.1%であった。平均透気度は291秒/100cc、変動係数3.4%、平均空孔率は64%、変動係数が4.5%であった。両表面の平均空孔径、空孔間距離共にバラツキの少ない均一な多孔質膜を得た。

【0063】

【表1】

サンプルNo.	膜厚 (μm)	透気度 (秒/100cc)	空孔度 (%)
1	50.9	301	59
2	52.6	290	87
3	51.6	285	65
4	51.8	300	59
5	52.6	283	60
6	52.4	274	64
7	52.4	288	67
8	52.5	296	64
9	52.7	289	61
10	52.8	303	64
11	53.0	304	66
12	52.8	278	68
13	52.5	296	64
14	52.0	303	63
15	52.6	282	66
平均値	52.4	291	64
標準偏差	0.56	9.78	2.91
変動係数(%)	1.1	3.4	4.5

【0064】

【発明の効果】本発明の多孔質膜の連続製造方法および

連続製造装置によって、膜厚、孔径、空孔率など両表面にわたって、多孔質特性が均質な多孔質ポリマー膜を工業的に製造することができる。本発明の製膜方法および製膜装置は、フィルター、分離膜、電池用セパレーター、電気二重層キャパシター、燃料電池用極材およびセパレーター、低誘電材料、吸着材、研磨剤などの多孔膜の製造方法に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の多孔質膜の連続製造装置の実施形態の一つの概略図である。

【図2】図2は本発明の多孔質膜の連続製造装置の実施形態の一つの概略図である。

【図3】図3は本発明の多孔質膜の連続製造装置の実施形態の一つの概略図である。

【図4】図4は本発明の多孔質膜の連続製造装置の実施形態の一つの概略図である。

【図5】図5は本発明の多孔質膜の連続製造装置の液状保護層供給部の実施形態の一つの概略図である。

【図6】図6は本発明の多孔質膜の連続製造装置の液状保護層供給部の実施形態の一つの概略図である。

【図7】図7は本発明の多孔質膜の連続製造装置の液状保護層供給部の実施形態の一つの概略図である。

【符号の説明】

1：連続製造装置

2：ベルトコンベアまたはキャストドラム

3：ポリマー溶液供給部

4：膜厚調整部

5：液状保護層供給部

5-1：スプレー方式

30 5-2：ノズル方式

5-3：塗布ロール方式

6：凝固液槽

7：構造安定化溶媒槽

8：多孔質ポリマー膜

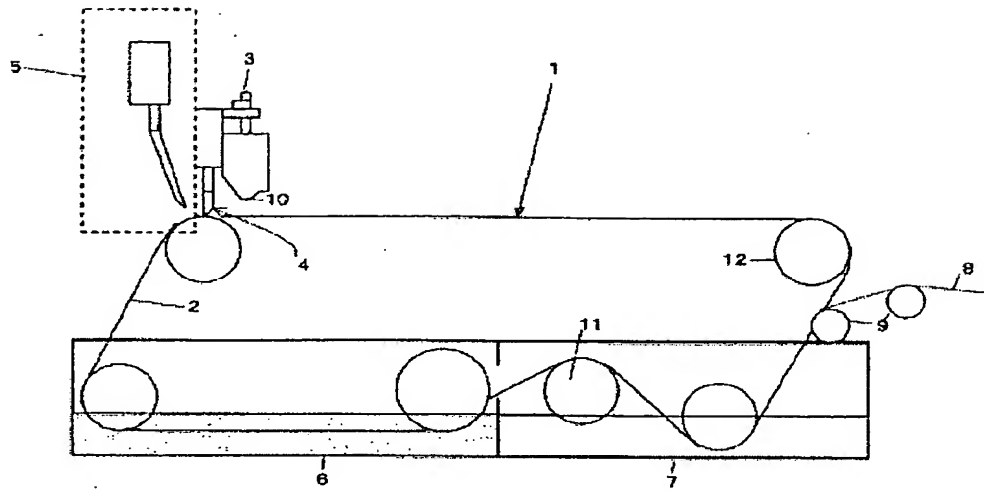
9：巻き取りロール

10：ノズルあるいはTダイ

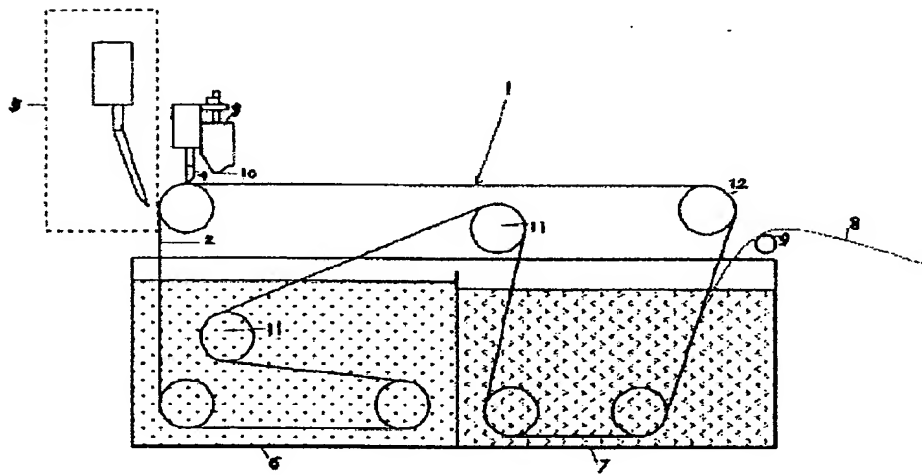
11：ゴムロール

12：駆動ロール

【図1】

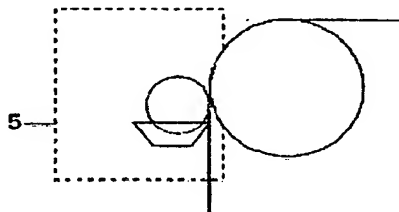


【図2】

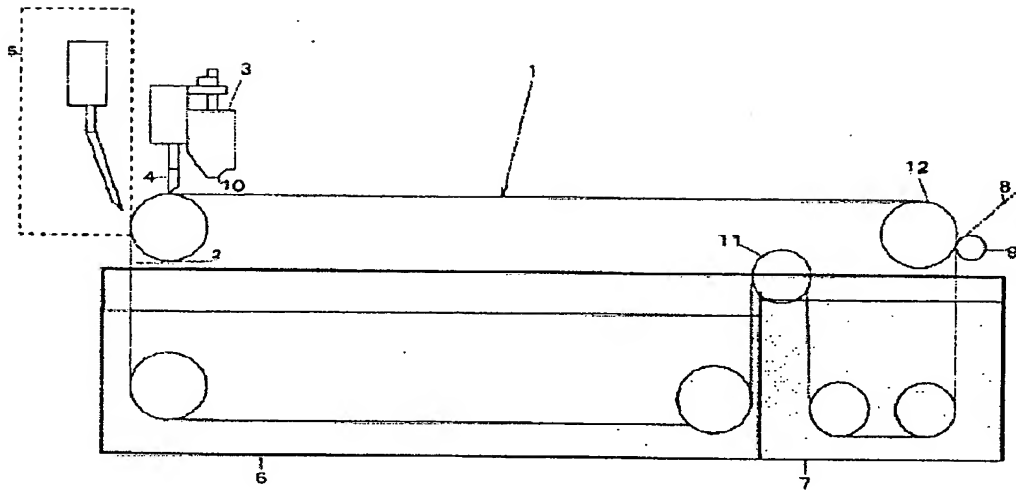


【図7】

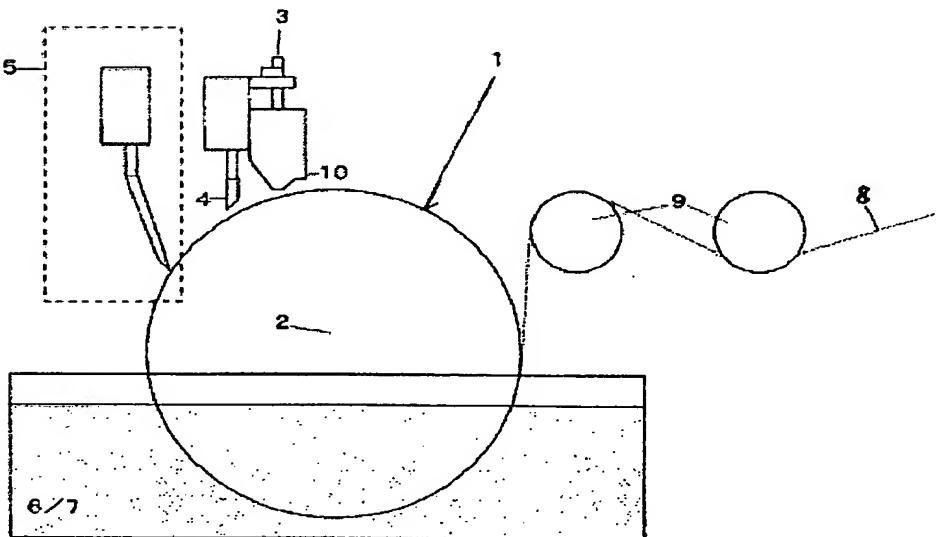
5-3
塗布ロール方式



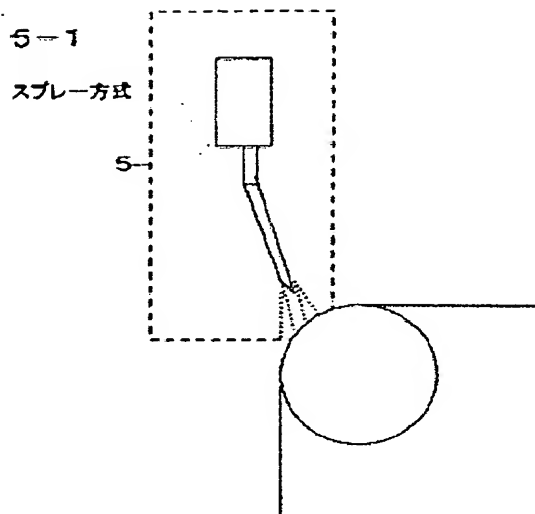
【図 3】



【図 4】



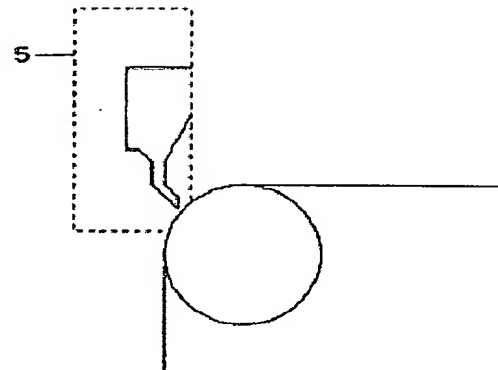
【図5】



【図6】

5-2

ノズル方式



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

// B 2 9 K 79:00

B 2 9 K 79:00

C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

(72)発明者 八尾 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

F ターム(参考) 4F074 AA02 AA38 AA42 AA70 AA71
AA74 AA87 CB33 CB34 CB44
CC02Z CC04Z CC28Z
4F205 AA40 AC05 AG01 AG20 AH03
AR17 GA07 GB02 GC07 GE22
GF03 GF24 GF29 GN18 GN22
GN29 GN30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.